

⑤

Int. Cl. 2:

C 23 F 7/02

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 23 F 5/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 27 111 A1

⑪

Offenlegungsschrift 27 27 111

⑫

Aktenzeichen:

P 27 27 111.0

⑬

Anmeldetag:

16. 6. 77

⑭

Offenlegungstag:

21. 12. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑥

Bezeichnung:

Verfahren zum Aufbringen eines Überzugs auf Zink und
Zinklegierungen enthaltende Oberflächen

⑦

Anmelder:

Rheinisches Zinkwalzwerk GmbH & Co KG, 4354 Datteln

⑧

Erfinder:

Pelzel, Erich, Dr.mont., 8031 Puchheim; Pelzel, Reiner W., Ing.(grad.),
8033 Krailling Post Planegg

DE 27 27 111 A1

2727111

Dr. mont. Erich Pelzel
Wettersteinstraße 3
8031 Puchheim

14. Juni 1977
DRQ/CPA - Nr. 8119

Reiner W. Pelzel, Ing. grad.
Rudolf-von-Hirsch-Straße 9
8033 München-Krailling

Patentansprüche

- (1) Verfahren zum Aufbringen eines Überzugs auf Zink und Zinklegierungen enthaltende Oberflächen von Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper einer Wasserdampf- oder Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre bei einem Druck von 0,1 bis 40 atü und bei Temperaturen von 105 bis 250°C ausgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf teilweise durch Kohlendioxid ersetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf oxidierende Stoffe wie NO_2 , HNO_3 , H_2O_2 oder dergleichen enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf geringe Mengen an Halogenen enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf höhere gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren von C_{15} bis C_{20} von Spuren bis 10 % enthält.

809851/0412

ORIGINAL INSPECTED

Verfahren zum Aufbringen eines Überzugs auf
Zink und Zinklegierungen enthaltende Oberflächen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbringen eines Überzugs auf Zink und Zinklegierungen enthaltende Oberflächen von Formkörpern.

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bilden sich auf Zink enthaltenden Oberflächen schützende Deckschichten aus Zinkoxid und basischem Zinkcarbonat aus. Die Bildung dieser Deckschichten benötigt bei einer Atmosphäre mit 75 % relativer Luftfeuchte etwa drei Tage. Die Ausbildung solcher Deckschichten wird jedoch verzögert bzw. verhindert durch den Gehalt der Luft an Verunreinigungen, besonders an Schwefeldioxid, so daß es zu Korrosionserscheinungen kommt. Die Korrosion von Zink bzw. Zinklegierungen ist praktisch proportional dem Schwefeldioxidgehalt der Luft sowie der Zeit, in der die relative Luftfeuchte ≥ 80 % ist. Die Gefahr der Schwefeldioxidkorrosion besteht insbesondere in Großstädten und Industriegebieten. Eine starke Korrosion wird ferner durch Schweißwasserbildung verursacht, wenn nicht genügend Luftzutritt und bzw. zwischen den Konstruktionselementen aus Zink bzw. Zinklegierungen möglich ist. Hinzu kommt häufig die Korrosion im Kontakt mit noch nicht ausgetrocknetem Zement, Mörtel oder anderen Baustoffen.

Es ist deshalb in zahlreichen Fällen aus korrosionstechnischen Gründen und gleichzeitig auch aus ästhetischen Gründen eine Oberflächenbehandlung erforderlich. Die technischen Vorteile einer solchen Behandlung bestehen in der Vereinheitlichung der Deckschichtbildung und

Verfahren zum Aufbringen eines Überzugs auf
Zink und Zinklegierungen enthaltende Oberflächen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbringen eines Überzugs auf Zink und Zinklegierungen enthaltende Oberflächen von Formkörpern.

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bilden sich auf Zink enthaltenden Oberflächen schützende Deckschichten aus Zinkoxid und basischem Zinkcarbonat aus. Die Bildung dieser Deckschichten benötigt bei einer Atmosphäre mit 75 % relativer Luftfeuchte etwa drei Tage. Die Ausbildung solcher Deckschichten wird jedoch verzögert bzw. verhindert durch den Gehalt der Luft an Verunreinigungen, besonders an Schwefeldioxid, so daß es zu Korrosionserscheinungen kommt. Die Korrosion von Zink bzw. Zinklegierungen ist praktisch proportional dem Schwefeldioxidgehalt der Luft sowie der Zeit, in der die relative Luftfeuchte ≥ 80 % ist. Die Gefahr der Schwefeldioxidkorrosion besteht insbesondere in Großstädten und Industriegebieten. Eine starke Korrosion wird ferner durch Schweißwasserbildung verursacht, wenn nicht genügend Luftzutritt und bzw. zwischen den Konstruktionselementen aus Zink bzw. Zinklegierungen möglich ist. Hinzu kommt häufig die Korrosion im Kontakt mit noch nicht ausgetrocknetem Zement, Mörtel oder anderen Baustoffen.

Es ist deshalb in zahlreichen Fällen aus korrosionstechnischen Gründen und gleichzeitig auch aus ästhetischen Gründen eine Oberflächenbehandlung erforderlich. Die technischen Vorteile einer solchen Behandlung bestehen in der Vereinheitlichung der Deckschichtbildung und

einer Verhinderung der Korrosion. Durch Oberflächenbehandlung läßt sich eine gleichmäßige Farbwirkung erzielen, die aus ästhetischen Gründen oftmals sehr erwünscht ist.

Als Verfahren zur chemischen Passivierung von aus Zink bzw. Zinklegierungen bestehenden Oberflächen werden neben der galvanischen Oberflächenbehandlung in relativ großem Umfang das Chromatieren und Phosphatieren angewendet. Beim Chromatieren werden die gereinigten und vorbehandelten Oberflächen mit verdünnter Chromsäure oder Chromatlösungen behandelt. Diesen Lösungen werden in bestimmten Mengen anorganische Säuren oder Salze zugesetzt, um bestimmte Farbtöne und Schichtdicken zu erzielen. Die so behandelten Oberflächen zeigen Farbtöne von schwachgelb bis olivbraun. Die aus Chromhydroxid und basischem Chrom (III)-Chromat bestehenden Deckschichten haben eine Dicke von $\ll 1 \mu\text{m}$ bis etwa $5 \mu\text{m}$.

Da die beim Chromatierverfahren anfallenden Abwässer einen negativen Einfluß auf die Umwelt ausüben, sind vergleichsweise hohe Kosten für die Aufbereitung der chrom- bzw. chromathaltigen Abwässer nötig.

Die Phosphatierung kann nach entsprechender Vorbehandlung im Phosphorsäurebeiz- oder schichtbildenden Phosphatierungsverfahren erfolgen. Die Schichtdicke der Phosphatüberzüge schwankt im allgemeinen zwischen 2 bis $15 \mu\text{m}$. Die vorgenannten Verfahren sind, bedingt durch die vergleichsweise zahlreichen Verfahrensschritte, mit einem beachtlichen Aufwand verbunden.

Die vorliegende Erfindung hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zum Aufbringen von Überzügen auf Zink und Zinklegierungen enthaltende Oberflächen zu entwickeln, durch das bei verhältnismäßig geringem Aufwand gleichmäßige und gleichfarbige Deckschichten erzielt werden.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß solche Oberflächen von Formkörpern einer Wasserdampf- oder Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre bei einem Druck von 0,1 bis 40 atü und Temperaturen von 105 bis 250°C ausgesetzt werden. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Zinkoxid- und Zinkhydroxid-Deckschichten.

Im Rahmen der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Wasserdampf teilweise durch CO_2 zu ersetzen, so daß es zu der von der natürlichen Bewitterung her bekannten vorteilhaften Bildung des Zinkhydrocarbonats kommt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung enthält der Wasserdampf oxidierende Stoffe wie NO_2 , HNO_3 , H_2O_2 oder dergleichen, wodurch die Oxidation der Oberflächen beschleunigt wird.

Es kann zweckmäßig sein, die zu beschichtende Oberfläche für den Oxidationsangriff dadurch zu aktivieren, daß der Wasserdampf geringe Mengen an Halogenen, die vor der einsetzenden Oxidation verbraucht sind, enthält.

Zur Herstellung korrosionsfester Deckschichten werden dem zu verdampfenden Wasser bzw. dem Wasserdampf nach einem besonderen Merkmal der Erfindung höhere gesättigte

oder ungesättigte Carbonsäuren von C_{15} bis C_{20} wie z.B. Ölsäuren, Stearinsäuren oder dergleichen zugesetzt, wobei oft Spuren genügen und mehr als 10 % selten notwendig sind. Diese Mittel reagieren im homogenen Gemisch mit Wasserdampf und erzeugen an der Oberfläche wasserabstoßende Filme.

Die Farben der Deckschichten werden weitgehend durch die im Zink enthaltenden Legierungsbestandteile bestimmt. So entstehen helle bis dunkelgraue Deckschichten auf Zinklegierungen mit beliebigen Gehalten an gegenüber Zink unedleren Metallen, wie Aluminium sowie Gehalten an Titan, Vanadium, Chrom, Zirkonium, Cadmium und Magnesium, die als Hydroxide in die Zinkatschicht eingebaut werden.

Eine besondere Verdichtung der Deckschichten erreicht man bei gleichzeitiger Dunkelgrau- bis Schwarzfärbung, wenn die die Oberfläche des Formstücks bildende Zinklegierung gegenüber dem Zink edlere als Hydroxide in die Zinkatschicht eingebaute Metalle wie Kupfer, Nickel oder Mangan enthält.

In dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel sind mehrere mit Zinkblechen von 0,8 mm Dicke und unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführte Versuche und die dabei erzielten Ergebnisse dargestellt:

Zusammensetzung			Rest	Behandlung	Aussehen
Cu	Ti	Al			
-	-	-	Feinzink	2 h, 1 atü, 120°C	hellgrau
0,15	0,1	-	Feinzink	2 h, 2 atü, Zusatz Stearinsäure	schwarz, glatt, Filmbildung
0,15	0,1	-	Feinzink	2 h, 16 atü, 200°C	dickere schwarz- graue Schicht
1,7	0,1	-	Feinzink	2 h, 2 atü, 135°C, Zusatz Stearinsäure	schwarz, glatt, Filmbildung
1,7	0,1	-	Feinzink	2 h, 2 atü, 135°C, Zusatz Ölsäure	schwarz, glatt, Filmbildung
-	-	22	Feinzink	2 h, 1 atü, Zusatz Stearinsäure	hellgrau, Filmbildung

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen darin, daß eine Vorbehandlung der mit einer Deckschicht zu überziehenden Formkörper mit aus Zink oder Zinklegierungen bestehenden Oberflächen nicht notwendig ist, weil die an diesen, insbesondere an gewalzten Blechen, haftenden Walzfette, Walzöle und Walzemulsionen bei der Deckschichtbildung mitverarbeitet werden. Bei gegossenen Formstücken wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Maßbeständigkeit erhöht. Bei gewalzten Blechen mit Gehalten an Titan, Vanadium oder Chrom nehmen die Dauerstandfestigkeit und Faltbarkeit zu.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß eine Wärmebehandlung der Formkörper unter erhöhtem Druck zu verbesserten

809851/0412

technologischen Eigenschaften führt. So besitzen Zinkwalzlegierungen mit Gehalten an Kupfer, Titan, Vanadium und Chrom wesentlich verbesserte Kaltverformungseigenschaften. Bei gewalzten Zinkblechen mit höheren Kupfergehalten wird nach der Behandlung im Stearinsäuredampf-Wasserdampfgemisch eine erhöhte Tiefziehfähigkeit erzielt.

809851/0412